



技术物理原子结构与原子光谱



华东纺织工学院

一九八四年七月

§ 1-1 黑体辐射与普朗克量子假设

白炽灯泡通电后能够发光，这是我们日常生活中天天遇到的事情。如果流过灯丝的电流由小到大，光由红到白炽。这种炽热物体产生的辐射，称为热辐射。当物体炽热的程度不同时，它所辐射的光谱成分也是不同的，所以热辐射和辐射物体的温度 T 有关。

物体一面向周围发生辐射，同时也从周围的辐射场中吸收能量。物体辐射的强弱以辐射本领 E_ν 表示，它代表物体每秒内从一平方厘米面积上辐射出频率在间隔 $\nu - \nu + d\nu$ 内的能量。类似地，物体的吸收强弱以吸收本领 A_ν 表示，它代表射到物体上的能量被物体吸收的比例。

根据基尔霍夫定律，物体的发射本领 E_ν 和吸收本领 A_ν 之比与物体的性质无关，而只是辐射，频率 ν 与温度 T 的普适函数，即

$$\frac{E_\nu}{A_\nu} = F(\nu, T) \quad \dots\dots\dots (1-1-1)$$

基尔霍夫将吸收本领等于1的物体，称为绝对黑体，设以 ϵ_ν 表示绝对黑体的辐射本领， α_ν 表示绝对黑体的吸收本领。则有

$$\frac{E_\nu}{A_\nu} = \frac{\epsilon_\nu}{\alpha_\nu} = \epsilon_\nu = F(\nu, T) \quad \dots\dots\dots (1-1-2)$$

可见，普适函数 $F(\nu, T)$ 实际上就等于绝对黑体的辐射本领 ϵ_ν 。

黑体辐射公式是在普朗克提出量子假设后，才完善解决的。普朗克注意到在过去理论中，器壁上的分子、原子被看作辐射或吸收电磁波的振子，在能量上可以连续变化，这是导致过去理论失败的根本原因。普朗克认为：频率为 ν 的辐射振子，只可处于某些特定的能量状态，这些状态的能量值是最小能量 $h\nu$ 的整数倍，即

$$h\nu, 2h\nu, 3h\nu, 4h\nu \dots\dots$$

在辐射或吸收时，只能在这些状态之间跳跃式地过渡。

普朗克根据以上假设，结合玻尔兹曼的能量分布律求出各种振子的平均能量为

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \dots\dots\dots (1-1-3)$$

在他之前，瑞利-金斯已得出辐射本领 ϵ_λ 和平均能量的关系为

$$\epsilon_\lambda = \frac{2\pi c}{\lambda^5} \bar{\epsilon} \dots\dots\dots (1-1-4)$$

把式 (1-1-3) 代入式 (1-1-4)，即得著名的普朗克公式：

$$\epsilon_\lambda = \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \dots\dots\dots (1-1-5)$$

把用波长表示的单色辐射本领换成用频率表示。根据关系式 $\epsilon_\lambda d\lambda = -\epsilon_\nu d\nu$ 以及 $\nu = c/\lambda$ ，即得

$$\epsilon_\nu = \frac{\lambda^2}{c} \epsilon_\lambda = \frac{2\pi h \nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \dots\dots\dots (1-1-6)$$

式中 $h = 6.626 \times 10^{-34}$ 焦耳·秒，称为普朗克常数。 $k = 1.381 \times 10^{-23}$ 焦耳/K，为玻尔兹曼常数。 λ 为波长。 c 为光速， T 为辐射体温度。图

(1-1-1) 为在不同温度下，黑体在 2π 立体角范围内所发射的每单位波长间隔内的辐射本领按波长的分布曲线。由图可见：曲线的峰值随辐射体温度的降低而向长波方向移动。峰值处的波长 λ_m 与温度 T 之间的关系由

维思位移定律所表征，即

$$\lambda_{max} T = b$$

$\dots\dots\dots (1-1-4)$

式 b 为一常数，其值为 $b = 0.2897$ 厘米·度。

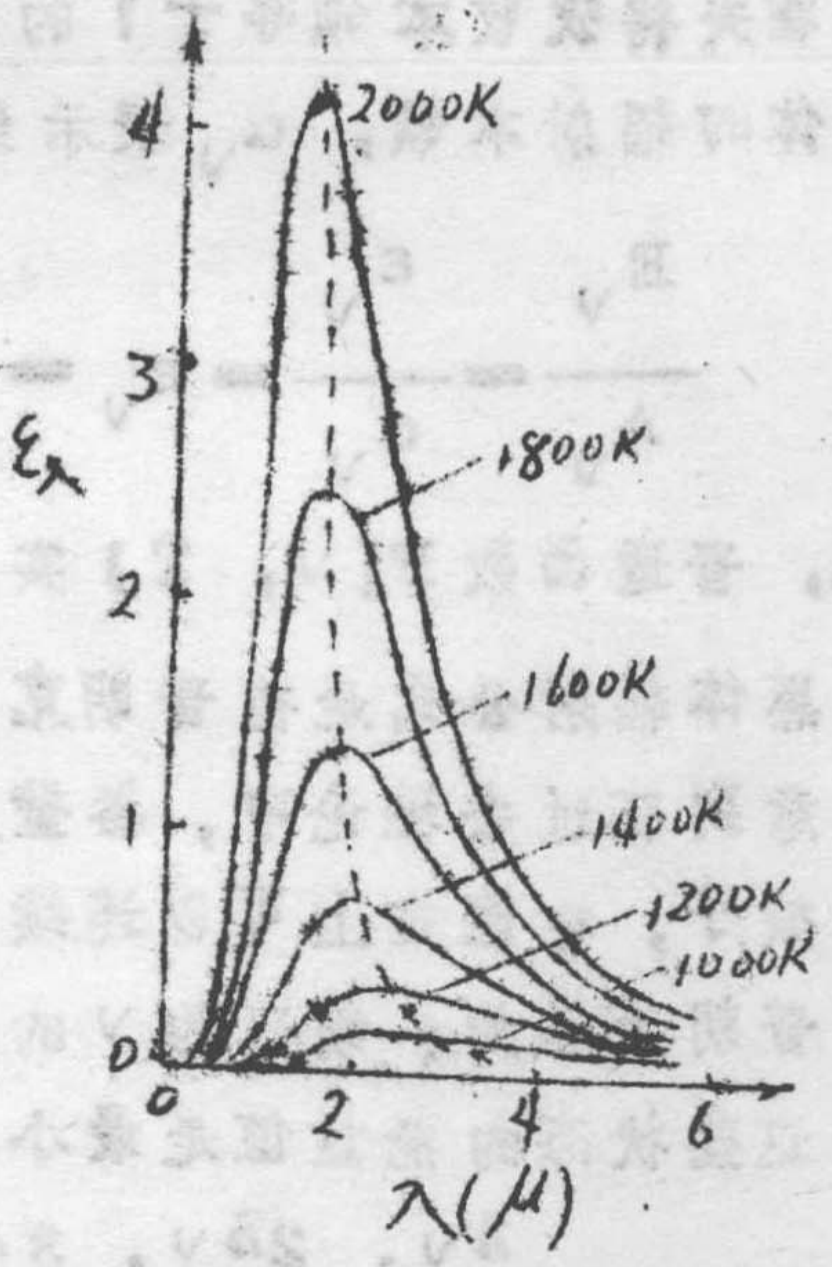


图 1-1-1

如果某种非黑体，在温度 T 时，它的辐射能量按波长的分布曲线，大致上与温度为 T_0 的黑体所辐射的能量按波长分布相同时，则 T_0 称为该非黑体的色温度，或简称色温。该物体称为灰体。

如果温度为 T 的某一非黑体，它在某一波长间隔内的亮度，与温度为 T_0 的黑体在同一波长间隔内的亮度相同时，则 T_0 称为该非黑体在此波长间隔内的亮温度。

§ 1-2 光电效应与光的二象性

光电效应是在 1887 年首先由赫兹发现的，当他用紫外光照射火花间隙的二个电极之一时，发现这二电极间容易产生火花。后来经人们研究，证明这现象是由于当紫外光照射电极时，在光的作用下电极放出电子而造成，称为“光电效应”。

通常研究光电效应，用如图 1-2-1 示意。图中 C 为光阴极，P 为阳极，用电池 B 在 PC 之间加电压，当光照射 C 时，由于在光的作用下，光阴极 C 放出电子，于是检流计 G 内就有电流流过。

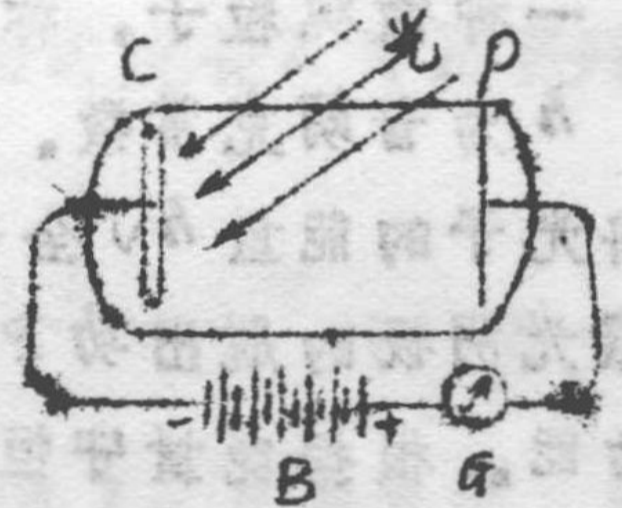


图 1-2-1 研究光电效应装置示意图

经研究发现：(1)当 PC 二极间电压为零时，光电流 i 不为零，说明由 C 放出的光电子具有一定的速度 v 。(2)当 P 达到一定正电压后，流过 G 的电流达到饱和，且饱和电流 i_m 与照射电极 C 的入射光强度成正比，而与入射光的频率无关。(3)如要使流过 G 的光电流为零，则必需在 P 上加负电压 V_0 ，这时具有最大速度 v_m 的光电子也不能到达阳极 P。则有关系式

$$eV_0 = \frac{1}{2} m v_m^2 \dots \dots \dots (1-2-1)$$

式中 e 为电子电荷， m 为电子质量。(4)对同一材料的光阴极发射的光电子能量，只与入射光的频率 ν 有关，而与入射光的强度无关。当入射光的频率增大时，光电子的能量随之增加。(5)但当入射光的频率低于某极限值 ν_0 时，不管照射的光多强，光阴极没有光电子发射。而 ν

大于 ν_0 后, 不论照射光多弱, 开始照射就立刻($\sim 10^{-9}$ 秒)有光电子发射。

根据经典电磁理论, 不能解释以上事实。经典理论认为光是电磁波, 对于光电效应可以这样理解, 当光照射金属时, 电磁波使金属中电子引起强迫振动, 当波的周期接近电子固有振动周期时, 则发生共振, 它的振幅变得很大, 于是可以飞出金属表面, 而成为光电子。按经典理论, 光的能量是与光波的振幅平方成正比的, 所以依照以上观点, 光电子的动能, 应随照射光强度的增强而增大。但实验事实, 光电子的能量与照射光的强度无关, 而与频率 ν 有关。所以光电效应是无法用经典理论来解释的。

爱因斯坦的“光子”假设, 给光电效应提供了完满解释。爱因斯坦在普朗克量子假设的基础上, 提出了光子概念。他认为光不是波, 而是一种微观粒子, 称为光子, 而频率为 ν 的光子, 它具有 $h\nu$ 的能量。 h 为普朗克常数。这样, 当光照射光阴极表面时, 光阴极中的电子将光子的能量 $h\nu$ 全部吸收, 这些电子将其所得能量的一部分用来克服光阴极的脱出功 P 而逸出光阴极表面, 另一部分能量变为光电子的动能。根据能量守恒定律有

$$h\nu = \frac{1}{2} m v_m^2 + P \quad \dots\dots\dots (1-2-2)$$

上式称为爱因斯坦公式。

从(1-2-2)式可以看到: (1)如果 $h\nu < P$ 时, 电子从光子获得的能量, 不足以克服脱出功 P 而跑出光阴极表面, 所以产生光电效应的光子频率有一个红限 ν_0 , 只有当 $\nu > \nu_0$ 的光照射时, 才有光电效应发生。(2)只有当光子能量 $h\nu$ 愈大, 则光电子的能量也愈大。而光强愈强, 只说明光子数目愈多, 因此饱和电流愈大。从而, 把光认为是一种粒子——光子, 成功地解释了用经典电磁理论所不能解释的光电效应。

光的许多现象, 例如干涉、衍射等, 都说明光是一种波。但光电效应现象却说明光是一种微粒子——光子。所以在物理概念中必须引入光的“波—粒子”二象性, 就是说光既是波又是粒子, 在一些物理现象中表现为波的性质, 而在另一些物理现象中, 却表现为粒子的性

质。以后我们将看到，“波一粒”二象性不仅是光所具有，而是所有微观粒子的共同特性。

§ 1-3 原子光谱的实现规律性

首先我们谈一下什么叫光谱。太阳光是我们所经常接触的，太阳光称为白光，但如果使太阳光通过一个分光元件，例如三棱镜，则我们发现，会出现红、黄、橙、兰、紫等有颜色的光，我们把这种太阳光按不同波长的排列称为太阳光的光谱。

19世纪下半期人们已知道原子发射线光谱，并发现这些线光谱是有规则分布的，对一种元素的原子光谱，它们的光谱线都是按照一定的规律组成若干线系，后来又发现这些线系的规律性是与原子内电子的分布情况及运动规律有密切关系的。

1885年瑞士物理学家巴尔末对氢原子光谱的波长 λ 可用下列简单公式表示：

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4} \dots\dots\dots (1-3-1)$$

式中B为常数， $B = 3645.6 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$)， n 为整数，当 $n = 3, 4, 5, 6$ 时，上式分别表示氢原子光谱可见光区域内四条谱线的波长，分别用 $H_{\alpha}, H_{\beta}, H_{\gamma}, H_{\delta}$ 符号来表示，表1-3-1列出了这四条谱线的观察值与计算值，可以看出它们是符合得相当好的，说明式(1-3-1)是正确地反映了客观规律性，此式就是著名的巴尔末公式，凡符合巴尔末公式的谱线，组成一个线系，称为巴尔末线系，如图1-3-1所示。

表1-3-1 氢原子光谱可见光区域四条谱线的波长

n	谱线符号	计算值(\AA)	观测值(\AA)	差数(\AA)
3	H_{α}	6562.08	6562.10	+0.02
4	H_{β}	4860.80	4860.74	-0.06
5	H_{γ}	4340.00	4340.10	+0.10
6	H_{δ}	4101.30	4101.20	-0.10

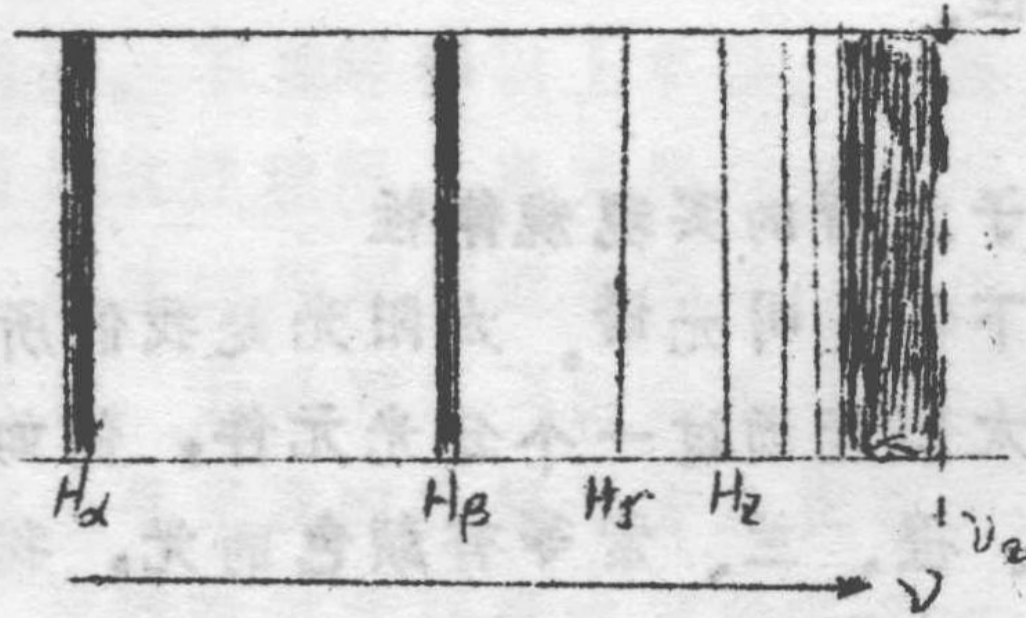


图 1-3-1 巴尔末线系

式(1-3-1) 如果不用波长表示, 而用波数来表示的话, 则可写为

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n = 3, 4, 5 \dots$$

..... (1-3-2)

波数 \$\tilde{\nu}\$ 是表示 1 厘米内所包含的波的数目, 是为波长 \$\lambda\$ 的倒数, 即

$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$, 式中 $R = \frac{4}{B}$, 称为里德伯常数, 其测量值为

$$R = 1.0967758 \times 10^7 \text{ 米}^{-1}$$

从式(1-3-2) 可以看出: (1)不同的 \$n\$ 分别代表一条谱线; (2) \$n\$ 愈大二相邻谱线之间的间隔愈小; (3) \$n \to \infty\$ 时, \$\nu \to \nu_\infty\$ 极限, 即一个线系随 \$n\$ 增大而谱线密集, 渐趋于一个极限 \$\nu_\infty\$, (4)不同组的 \$n\$ 值, 组成不同的光谱线系, 对于氢原子的巴尔末线系 \$n\$ 从 3 开始。经研究对氢原子, 除了巴尔末线系外, 还有其他线系, 例如有 \$n\$ 从 2 开始的赖曼线系:

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n = 2, 3 \dots \dots \dots (1-3-3)$$

\$n\$ 从 4 开始的帕邢线系:

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n = 4, 5 \dots \dots \dots (1-3-4)$$

\$n\$ 从 5 开始的布喇开线系:

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n = 5, 6, \dots \dots \dots \quad (1-3-5)$$

n 从 6 开始的普芳德线系:

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n = 6, 7, \dots \dots \dots \quad (1-3-6)$$

显然赖曼线系的谱线波长要比巴尔末系的谱线波长短, 它在紫外区域,

n 从 4 以后开始的这些谱线系的谱线显然要比巴尔末系的谱线波长长, 它们均在红外区。

从以上的讨论可以看到, 对于氢原子的光谱谱线, 可用一个更普遍的公式归纳为

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = m + 1, m + 2, \dots \dots \dots \quad (1-3-7)$$

也就是说这些谱线的波数, 可用二个整数 m, n 的函数之差来表示:

$$\tilde{\nu} = T(m) - T(n) \quad \dots \dots \dots \quad (1-3-8)$$

对于巴尔末线系的谱线, 则 T(m) = T(2), T(n) 中的 n 大于 2。

在这里 $T(n) = \frac{R}{n^2}$, 称为光谱项。

所以说氢原子的每个光谱线系的每条谱线的波数, 都可以用二个光谱项之差来表示。后来发现不仅氢原子的光谱线, 而是所有元素原子的光谱线的波数, 均可用二个光谱项的差来表示。只是光谱项的具体表达式与氢原子的稍有差别而已。里德伯把它们写成

$$T(n) = \frac{R}{(n + \alpha)^2} \quad \dots \dots \dots \quad (1-3-8)$$

α 为一小于 1 的修正数, 对于同一线系的各条谱线它几乎是恒定的。当 n → ∞ 时

$$T(n) = \frac{R}{n^2} \quad \dots \dots \dots \quad (1-3-9)$$

即当 n 愈大时, 一切元素原子谱线的光谱项愈近似于氢原子的光谱项。所以原子光谱谱线的波数, 一般可用下式表示, 即

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{(m + a_1)^2} - \frac{1}{(n_2 + a_2)^2} \right) \dots \dots (1-3-10)$$

式中 n_2 为大于 m 的整数, a_1 、 a_2 为修正数, 对不同的元素及同一元素不同的线系, a_1 与 a_2 的值是各不相同的。

§ 1-4 玻尔的氢原子理论

原子的发光, 根据能量守恒原理, 必须要求原子内部能量有数值为 $h\nu$ 的改变, 即 $\Delta E = h\nu$ 。我们在上面看到, 原子发射的是线光谱, 这说明原子内部能量的改变不是任意的。但大家知道, 原子是由原子核及其周围的电子所组成的, 且原子核及电子的线度 ($\sim 10^{-13}$ cm) 远小于原子的线度 ($\sim 10^{-8}$ cm)。根据卢瑟福模型, 原子是由质量很大的原子核 (所有原子的质量几乎都集中在原子核) 和围绕它运动的一些电子所组成。按经典理论, 这些电子在原子核的有心力场中作加速运动, 从而以辐射形式放出能量, 能量要逐渐减少, 最后与原子核相碰。从这一观点来看, 原子将是一个不稳定的系统。另外, 按经典理论, 电子所发出辐射的频率, 应等于电子绕核运动的频率, 由于电子不断放出辐射, 能量的逐渐减少, 使电子绕核运动的频率也在逐渐改变, 从而发射出光的频率也应逐渐地改变, 因此原子光谱应该是连续光谱。但按经典理论得出的结论与实验事实并不符合, 首先原子系统是稳定的, 其次原子不发射连续光谱而发射线光谱。

由此可见, 由研究宏观物理过程而建立起来的经典理论, 是不适用于原子内部的微观物理过程的。为此, 玻尔于 1914 年在普朗克量子假设的基础上, 提出了二个基本假设:

(1) 原子内部存在着稳定的能量状态, 它们的分布是不连续的。这些不连续的能量用 E_1 、 E_2 、 E_3 、 \dots 、 E_n 表示。在这些稳定状态中运动的电子, 虽然有加速度, 但不发生辐射。由于碰撞、发射或吸收, 而引起的原子内部能量的变化, 只能由一个稳定态到另一个稳定态的过渡来产生, 所以能量不能任意连续地改变。

(2) 当原子从能量为 E_n 的稳定状态过渡到能量为 E_m 的稳定状态时, 它发射或吸收单色光, 光的频率由下式表示。

$$h\nu_{nm} = E_n - E_m \dots \dots \dots (1-4-1)$$

上式称为波尔频率条件。

从上式，并根据 $\tilde{\nu} = \nu / c$ ，可得关系式：

$$hc\tilde{\nu}_{nm} = E_n - E_m$$

$$\nu_{nm} = \frac{E_n}{hc} - \frac{E_m}{hc} \dots \dots \dots (1-4-2)$$

从式(1-3-7) $\tilde{\nu}_{nm}$ 应等于

$$\tilde{\nu}_{nm} = T(m) - T(n)$$

与式(1-4-2)相比较，即有

$$T(n) = -\frac{E_n}{hc} \dots \dots \dots (1-4-3)$$

说明光谱项 $T(n)$ 是与稳定能量状态 E_n 一一对应的。同时，以后我们可以看到，适当地选择位能零点的位置，原子内部能量将是负的，因而式(1-4-3)中右端出现负号。

原子的能量状态，常用图1-4-1所示的能级图来表示。最小的能量状态画在最下面，它对应于最大的光谱项。在通常情况下，

原子处在最低能级，这称为基态。当原子受外界作用，例如吸收外界的辐射，或受到粒子的碰撞等而被激发到高能态后，它将要回到低能态去，这时就发生辐射，其频率由(1-4-1)式决定。

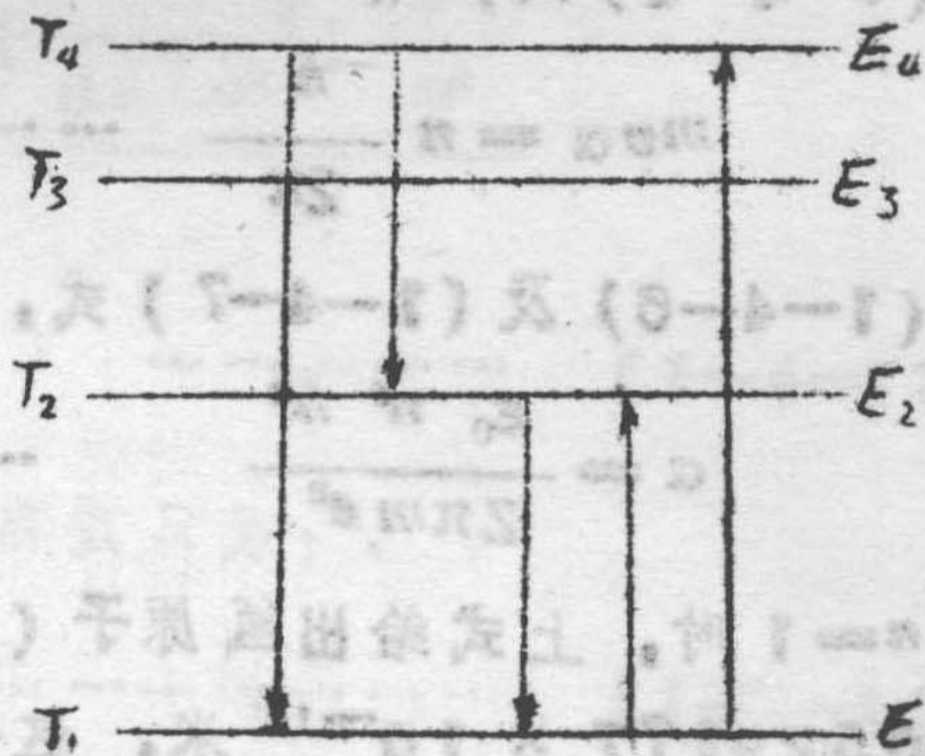


图1-4-1 能级图

波耳认为原子中的电子绕核作圆周轨道运动，但不是任意的圆周轨道都是可能的，其中只有那些电子的轨道角动量 P_φ 等于 $\frac{h}{2\pi}$ 的整数倍，即

$$P_{\varphi} = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-4-4)$$

的轨道，才是可能。上式称为电子轨道的量子条件。当电子在这些分立轨道上运动时，不辐射或吸收光子，只有当一个电子从一个允许轨道过渡到另一个允许轨道上时，才发射或吸收一个光子。

电子在原子核的库仑场中受到库仑力的作用，其大小为

$$F = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a^2} \quad \dots \dots \dots (1-4-5)$$

式中 Z 为核电荷数， e 为电子电荷， a 为轨道半径， ϵ_0 为真空介电常数。要电子维持圆周运动，则库仑力必须等于向心力，即有

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a^2} = \frac{mv^2}{a} \quad \dots \dots \dots (1-4-6)$$

式中 m 为电子质量， v 为电子运动速度。圆周运动的角动量 P_{φ} 应等于

$$P_{\varphi} = mva$$

按 (1-4-4) 式，有

$$mva = n \frac{h}{2\pi} \quad \dots \dots \dots (1-4-7)$$

解 (1-4-6) 及 (1-4-7) 式，得

$$a = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{Z\pi m e^2} \quad \dots \dots \dots (1-4-8)$$

当 $n=1$ 时，上式给出氢原子 ($Z=1$) 的第一个波尔轨道的半径值为 0.529177×10^{-10} 米，这个值称为波尔半径 a_0 。

电子在轨道上运动时的动能为

$$KE = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 a}$$

位能为

$$PE = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a}$$

总能量 E 应等于

$$E = KE + PE = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 a} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 a}$$

$$= -\frac{me^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -\left(\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}\right) \frac{1}{n^2} \dots (1-4-9)$$

因氢原子的 $Z=1$ ，所以氢原子的总能量 E 为：

$$E = -\left(\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}\right) \frac{1}{n^2} \dots \dots \dots (1-4-10)$$

可见，原子的能量是量子化的，它的绝对值与 n^2 成反比，而当 $n \rightarrow \infty$ 时， $E \rightarrow 0$ ，是为零位能，此时电子轨道半径 $a \rightarrow \infty$ ，意味着电子远离原子核，原子已成为电离状态。 $n=1$ 时，能量负得最多，所以状态最稳定，称为基态。基态与零位能的能量差，为该原子的电离能。

图 1-4-2 画出了氢原子的能级图，以及相应于氢原子各线系的能级间过渡。根据波耳频率条件，当在二能级间发生过渡时，所放射谱线的波数 $\tilde{\nu}$ 为

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{ch} = \frac{(E_n - E_m)}{ch}$$

$$= \frac{\left(-\left(\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}\right) \frac{1}{n^2} + \left(\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}\right) \frac{1}{m^2}\right)}{ch}$$

$$= \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 ch^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) \dots \dots \dots (1-4-11)$$

与式 (1-3-7) 相比，即可求出里德伯常数 R 为：

$$R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 ch^2} \dots \dots \dots (1-4-12)$$

把式中一些常数代入，可算出

$$R = 1.0973731 \times 10^7 \text{ 米}^{-1} \dots \dots \dots (1-4-13)$$

与实验值 $R = 1.0967758 \times 10^7 \text{ 米}^{-1}$ 符合得很好，说明从波尔的氢原子理论推得的表示谱线波数的公式，与根据实验总结出来的经验公式是相一致的，说明这一理论成功地揭示了氢原子内部的运动规律。

在上面的讨论中，电子绕核运动时核被看作不动的，这意味着核是无穷大，但实际上核是有一定质量值的，所以实

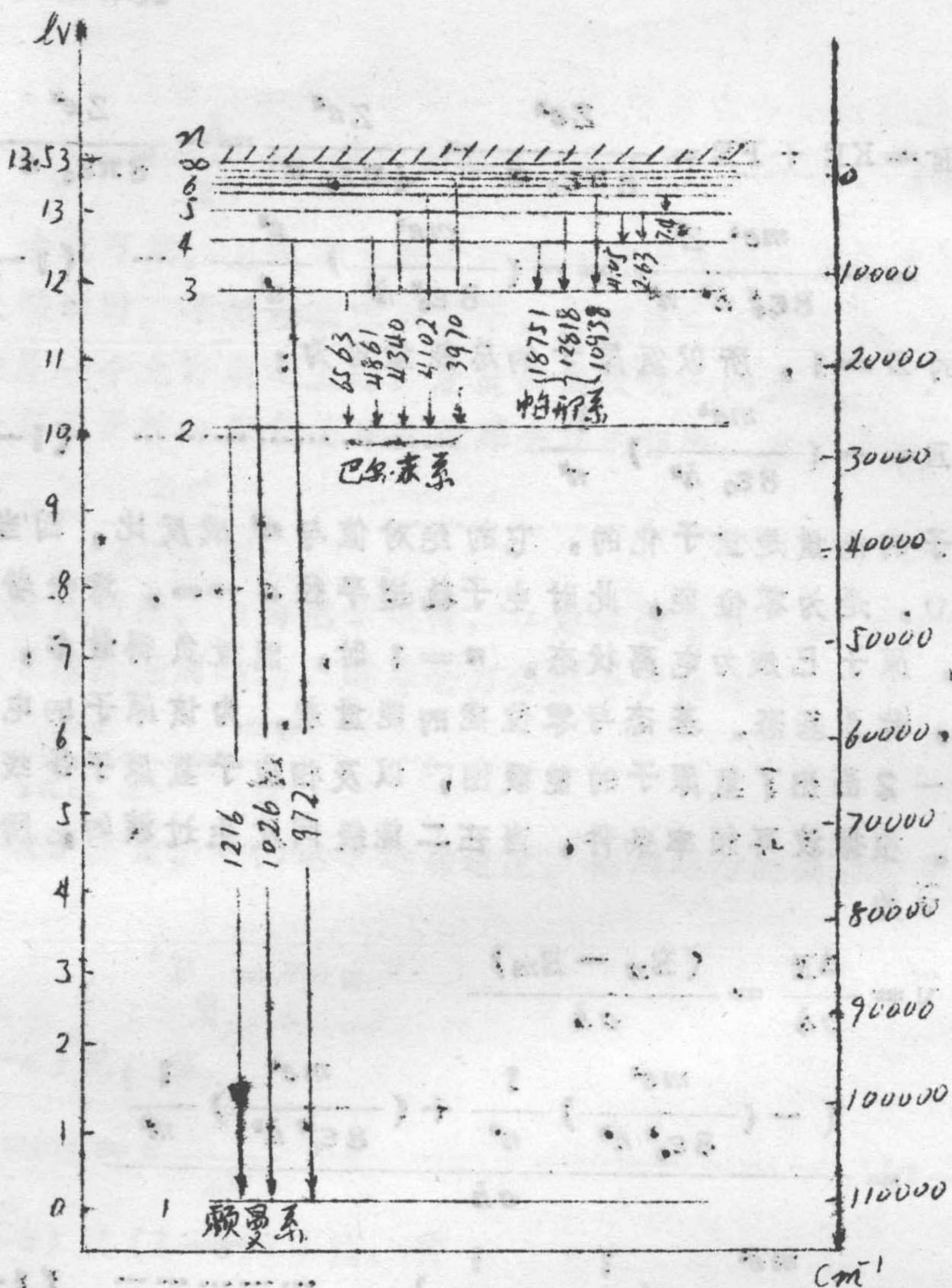


图 1-4-2 氢原子能级图

实际是核与电子共同绕着它们的质心运动，因此以上所得公式中的电子质量 m 都应换以折合质量 μ 。

$$\mu = \frac{mM}{M + m} \quad \dots \dots \dots (1-4-14)$$

这样处理后，R 为

$$R = \frac{\mu e^2}{8\epsilon_0^2 c h^3} \quad \dots \dots \dots (1-4-15)$$

这个计算值更接近于观察值。

电子在核的有心力场中运动，一般轨道应是开普勒椭圆，圆只是一个特殊例子。因此，索末菲在波尔圆轨道理论的基础上，提出椭圆轨道理论。因为椭圆的径矢量是变化的，所以应有 r 及 φ 二个变量，索末菲认为符合下面二个量子条件的椭圆轨道才是稳定轨道，这二个量子条件是：

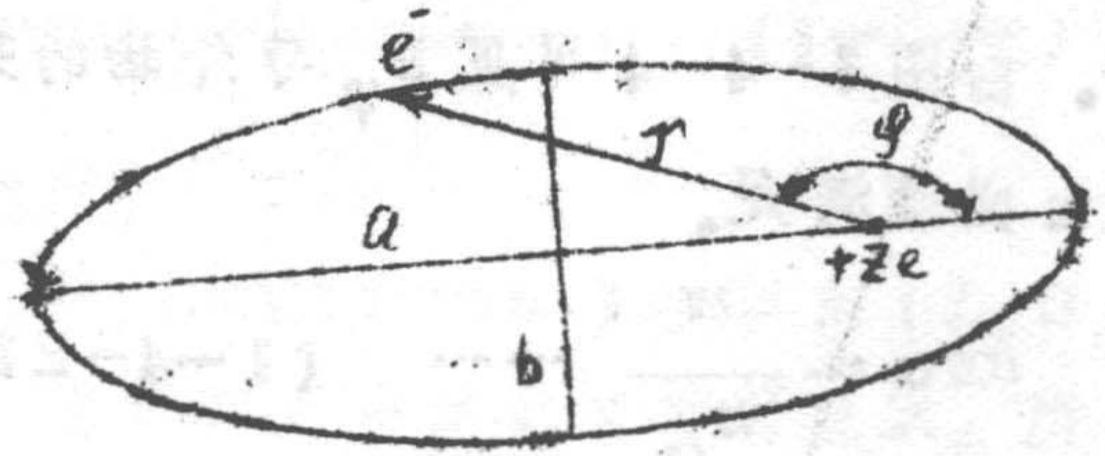


图 1-4-8 椭圆轨道

$$\oint P_r dr = n_r h$$

$$\oint P_\varphi d\varphi = n_\varphi h$$

..... (1-4-16)

n_r 为径量子数， n_φ 为角量子数。

$$n_r + n_\varphi = n \quad \text{..... (1-4-17)}$$

n 为主量子数，其值为 1, 2, 3 的正整数， n_r 、 n_φ 为小于 n 的正整数。通过简单的计算，我们可得原子的能量 E 为：

$$E = - \left(\frac{me^4}{8\epsilon_0 h^2} \right) \frac{1}{n^2} \quad \text{..... (1-4-18)}$$

与波耳圆轨道理论的结果是一致的。经计算还知道

$$\frac{n_\varphi}{n} = \frac{b}{a} \quad \text{..... (1-4-19)}$$

所以对应于一个 n 值应有 n 个 b 值，即包括 $b = a$ 的圆轨道在内，一共有 n 个稳定轨道，但按 (1-4-18) 式可见，电子在这 n 个轨道上运动时，其能量状态是相同的。也就是说第 n 个能级，可有 n 个不同的运动状态存在，我们称这种能级是退化的，它的退化度为 n ，退化也称为简并。

上面说的是电子绕核作平面运动的情况，如果空间有外场例如外磁场存在时，则必须考虑轨道平面，从而轨道角动量 P_φ 对外场的取向问题，称为空间量子化问题。这时我们必须再引入一个新的量子数 P_φ 在外场方向的投影 P_ψ 也是量子化的，即

m ，称为磁量子数。

$$P_{\psi} = m \frac{h}{2\pi} \dots\dots (1-4-20)$$

m 为从 $+n_{\psi}$ 到 $-n_{\psi}$ 中递差为一的整数。由图 1-4-4 可见 P_{ψ} 与外场的夹角 α 必须满足。

$$\cos \alpha = \frac{m}{n_{\psi}} \dots\dots (1-4-21)$$

所以 P_{ψ} 在空间的取向只能有 $(2n_{\psi} + 1)$ 种，即 P_{ψ} 在空间的取向也不是任意的，而是量子化的。

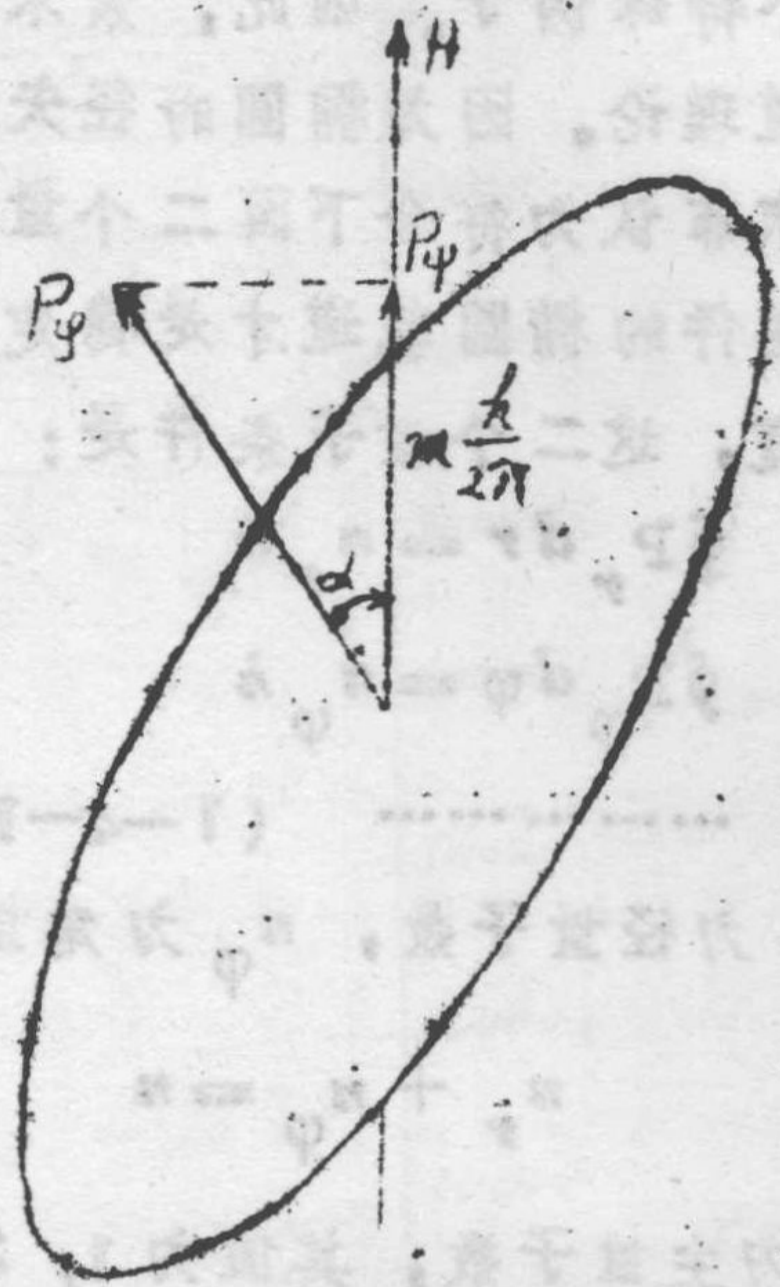


图 1-4-4 椭圆轨道的空间量子化

§ 1-5 量子力学基础

一、微粒子的“波—粒子”二象性

光的波动理论，曾经非常成功地解释反射、折射、干涉、衍射、偏振等现象，然而它不能解释黑体辐射、光电效应及光谱线的起源等现象。它们必须用光的量子性来解释，所以说光有“波—粒子”二象性，认为光既是波又是粒子。光的粒子称为光子。它的能量

$$E = h\nu \dots\dots (1-5-1)$$

根据相对论质能联系

$$E = mc^2 \dots\dots (1-5-2)$$

所以光应有质量

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} \dots\dots (1-5-3)$$

这样，光子的动量 P 应为

$$P = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \dots\dots (1-5-4)$$

1924年德布罗意提出，不仅光有“波—粒”二象性，其他微观

粒子，如电子、质子、中子、原子等等，也与光一样具有“波一粒”二象性。他假设这些微观粒子的波长与动量之间，也有下列关系

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \dots\dots\dots (1-5-5)$$

式中 m 为粒子的质量， v 为粒子的速度。

德布罗意假设很快由戴维孙 (C. J. Davison) 和革末 (L. S. Germer) 的电子衍射实验所证实，电子和光一样也有衍射现象，所以电子不仅有“粒子性”，而且有“波动性”，总之，电子具有“波一粒”二象性。

(二) 波函数与薛定谔方程

平行运动的粒子束具有平面波的性质，这平面波沿粒子运动速度 v 的方向传播。设有图 1-5-1 中沿 on 传播的一系列平面波，在波前平面 AB 内的振动可写成下式。

$$\bar{\psi} = \psi_0 e^{-2\pi i \nu t} \dots\dots\dots (1-5-6)$$

式中 ψ_0 为振幅， ν 为频率。经 τ 时间后，波前移到 $A'B'$ 平面，此时的振动将为

$$\bar{\psi} = \psi_0 e^{-2\pi i \nu (t - \tau)} \dots\dots\dots (1-5-7)$$

图中 P 为波前上的任一点，它距原点 O 的距离为 r ，设 n 为法线方向的单位矢量，则有

$$\tau = \frac{r \cos \alpha}{v} = \frac{\vec{r} \cdot \vec{n}}{v} \dots\dots\dots (1-5-8)$$

再注意到 $\frac{v}{\lambda} = \frac{1}{\lambda}$ ，于是 (1-5-7) 式为

$$\bar{\psi} = \psi_0 e^{2\pi i \left(\frac{\vec{r} \cdot \vec{n}}{\lambda} - \nu t \right)} \dots\dots\dots (1-5-9)$$

因为对于微粒子， $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$ ，同时 \vec{n} 方向与速度 v 的方向是一

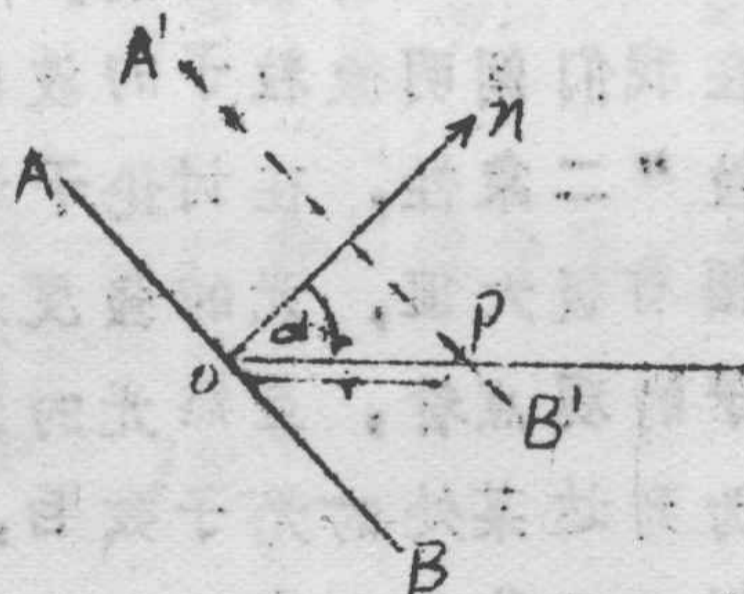


图 1-5-1 平面波的传播

致的，故有

$$\frac{\vec{r} \cdot \vec{n}}{\lambda} = \frac{\vec{r} \cdot m\vec{v}}{h} = \frac{\vec{r} \cdot \vec{p}}{h}$$

同时将光子理论中，光子能量 $E = h\nu$ 的关系推广到微粒子，即

$$\nu = \frac{E}{h} \quad (\text{由量子论结果与实验比较，说明这个推广是正确的})，\text{ 则}$$

(1-5-9) 式可写成

$$\begin{aligned} \bar{\psi} &= \psi_0 e^{2\pi i \left(\frac{\vec{r} \cdot \vec{p}}{h} - \frac{E}{h} t \right)} \\ &= \psi_0 e^{-\frac{2\pi i}{h} (Et - \vec{r} \cdot \vec{p})} \quad \dots\dots\dots (1-5-10) \end{aligned}$$

$\bar{\psi}$ 称为自由粒子束的波函数， ψ_0 为波函数的振幅。

现在我们阐明微粒子的波函数具有什么样的物理意义，光具有“波一粒”二象性，在讨论干涉、衍射时，我们说光的干涉极大处，光的振幅有极大值，光的强度是与该处光波的振幅的平方成正比的。但从光子的观点看，显然光的强度应与到达该处的光子数目成正比。如果认为到达某处的光子数目，也和在该处光波振幅的平方成正比。这样就把这二种学说衔接起来了。因为某处到达的光子数目多少，是与在该处能发现一个光子的几率成正比的。因此在某处发现光子的几率，是与该处光波的振幅平方成正比。

将上述讨论应用于微观粒子，我们说在空间某处 dV 体积内发现粒子的几率，应正比于 $\psi_0^* dV$ 。由于波函数 ψ 常是一个复数，所以一般 ψ_0 也应是复数，故有

$$\psi_0^* dV = \psi_0 \psi_0^* dV = \bar{\psi} \psi^* dV$$

故在空间某体积元 dV 内发现粒子的几率与 $\psi\psi^* dV$ 成正比 (ψ_0^* 及 ψ^* 是 ψ_0 及 ψ 的共轭复数)。以上这个原理可推广到在力场中运动的粒子，只是它的波函数不同于自由粒子的波函数而已。

既然粒子的波函数具有发现粒子几率的含义。那末，因为在空间任何地方发现粒子的几率只有一个，所以 ψ 必须是单值的。几率不能无限大，所以 ψ 必须是有限的。几率不会在某处发生突变，所以 ψ 必